



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 C08J 9/00, 5/18, C08L 23/00, C08K 5/49, B32B 5/18, C08J 7/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/22033</p> <p>(43) 国際公開日 2000年4月20日 (20.04.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05547</p> <p>(22) 国際出願日 1999年10月7日 (07.10.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/288967 1998年10月12日 (12.10.98) JP 特願平11/220656 1999年8月4日 (04.08.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 王子油化成紙株式会社 (OJI-YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD.) [JP/JP] 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台4丁目3番地 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 岩佐泰雄 (IWASA, Yasuo) [JP/JP] 大野昭彦 (OHNO, Akihiko) [JP/JP] 渋谷修弘 (SHIBUYA, Nobuhiro) [JP/JP] 〒311-1400 茨城県鹿島郡神栖町東和田23番地 王子油化成紙株式会社 鹿島工場内 Ibaraki, (JP)</p> <p>(74) 代理人 釜田淳爾, 外 (KAMATA, Junji et al.) 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目5番5号 KRFビル5階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: POROUS RESIN FILM</p> <p>(54) 発明の名称 多孔性樹脂フィルム</p> <p>(57) Abstract A porous resin film which comprises 30 to 90 wt.% at least one thermoplastic resin comprising a hydrophilic thermoplastic resin and 70 to 10 wt.% (in)organic fine particles. An ink dries quickly on the porous resin film even when delivered thereto in a large amount. Since the film hence enables a satisfactory image to be formed, it is useful as an ink-jet recording medium, etc.</p>		

(57)要約

親水性熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂30～90重量%および無機または有機微細粉末70～10重量%を含有する多孔性樹脂フィルムを開示する。本発明の多孔性樹脂フィルムは、インクの吐出量が多い場合でもインクの乾燥性がよく、良好な画像を形成することができるために、インクジェット記録媒体などとして有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサオ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア			TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

多孔性樹脂フィルム

技術分野

本発明は、インク乾燥性に優れた多孔性樹脂フィルムに関する。また本発明は、特にインクジェット記録特性が良好で、精細な画像を形成することができる記録媒体にも関する。

背景技術

近年のマルチメディアの技術進歩に伴って、インクジェット方式のプリンターが業務用、民生用を問わず広く普及している。インクジェット方式のプリンターは、マルチカラー化および画像の大型化が容易であり、印刷コストが安い等の多くの特徴を有している。中でも、油性インクに比べて環境面や安全面に関する問題を生じにくい水性インクを利用したインクジェットプリンターは、最近の主流の一つになっている。

インクジェットプリンターは、文字だけでなく画像の処理をも含んだハードコピーを得る手段としても広く使われている。そのため、印刷後の画像にはより精細さが要求されるようになっている。

画像の精細さは、記録媒体上に印刷されたインクの乾燥性によって左右される。例えば、複数の記録媒体へ連続的に印刷する場合、印刷した記録媒体の上に別の記録媒体が重なることがある。このとき、印刷した記録媒体のインクの乾燥が不十分であると、インクが重ねた記録媒体上に付着してしまい、画像汚れの原因になってしまう。

画像の精細さを高めるために、合成紙、プラスチックフィルムまたは紙などの記録媒体上に親水性樹脂または無機微細粉末を有するインク受容性材料をコーティングする方法が広く採用されている（特開平 3－8 2 5 8 9 号公報、特開平 9－2 1 6 4 5 6 号公報）。この方法によれば、インク吐出量が少ない場合に精細な画像を得ることができるが、逆にインク吐出量が多い場合は乾燥不良が生じる

ので良好な結果を得ることができない。この問題に対しては、コーティング層を厚くして対処することが提案されているが、コーティング層を厚くするとコストが高くなってしまうため、インクジェット用記録媒体としての利用価値は低くなる。

一方、親水性樹脂を主成分とするインク受容層を熱ラミネーション法またはエクストルージョンラミネーション法によって形成したインクジェット用記録媒体も提案されている（特開平 8-12871 号公報、特開平 9-1920 号公報、特開平 9-314083 号公報）。しかしながら、これらの方法によって形成したインクジェット用記録媒体も、インク吐出量が多い場合に良好な画像を形成することができなかった。

そこで本発明は、水性インクを使用する印刷、例えばインクジェット印刷において、インクの吐出量が多い場合でもインクの乾燥性がよく、良好な画像を形成することができる多孔性樹脂フィルム及びこれを使用する安価な記録媒体を提供することを目的とした。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、水に溶解または膨潤する親水性熱可塑性樹脂に無機または有機微細粉末を配合した多孔性フィルムないしはこれを表面層に有する積層体を形成すれば、インクの吐出量が多い場合でもインク乾燥性が良好で、水性インクを使用するインクジェット等の記録媒体として好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、親水性熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂 30～90 重量% および、無機または有機微細粉末 70～10 重量% を含有する多孔性樹脂フィルム〔以下、多孔性樹脂フィルム (i) という〕を提供する。

本発明の好ましい実施態様では、多孔性樹脂フィルム (i) の空孔率は 10% 以上、好ましくは 20～80% の範囲内であり、さらに好ましくは、多孔性樹脂フィルム (i) は表面の水接触角が 110℃以下の範囲にあるものであり、より

好ましくは、水接触角の最大値と最小値の差が 30° 以下の範囲にあるものである。熱可塑性樹脂が非親水性熱可塑性樹脂100重量部に対して親水性熱可塑性樹脂5～100重量部を含むことが好ましい。非親水性の熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることが好ましく、親水性樹脂が、アルキレンオキシド系重合体であることが好ましい。無機または有機微細粉末の平均粒子径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲内にあることが好ましい。多孔性樹脂フィルム(i)は延伸されたものであることが好ましい。

さらには、基材層の少なくとも片面上に、上述の多孔性樹脂フィルムを有することを特徴とする積層体であり、基材層が熱可塑性樹脂40～100重量%および無機または有機微細粉末60～0重量%を含有する樹脂フィルム〔以下、樹脂フィルム(ii)という〕であることが好ましく、さらには、樹脂フィルム(ii)が延伸されたものであることが好ましい。

積層体の基材層として使用する樹脂フィルム(ii)には、非親水性熱可塑性樹脂、親水性熱可塑性樹脂、または非親水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂との混合物ないしは、これらと無機ないしは有機の微細粉末を用いることができる。

また本発明は、上記の多層樹脂延伸フィルムまたは積層体を使用した記録媒体、特にインクジェット記録媒体も提供する。

発明の詳細な説明

以下において、本発明の多孔性樹脂フィルム(i)およびその応用について詳細に説明する。

本発明の多孔性樹脂フィルム(i)は、親水性熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂30～90重量%および無機または有機微細粉末70～10重量%を含有することを特徴とする。本発明の多孔性樹脂フィルム(i)は、インク乾燥性に優れているため特にインクジェット記録媒体等の記録媒体に好ましく応用される。その応用に際しては、基材層の少なくとも片面上に本発明の多孔性樹脂フィルム

(i) 積層した積層体として利用することが好ましい。そして、基材層は、特に熱可塑性樹脂40～100重量%および無機または有機微細粉末60～0重量%を含有する樹脂フィルム(ii)であることが好ましい。

本発明の多孔性樹脂フィルム(i)及び樹脂フィルム(ii)を構成する非親水性の熱可塑性樹脂の種類は特に制限されない。また、多孔性樹脂フィルム(i)及び樹脂フィルム(ii)を構成する非親水性の熱可塑性樹脂の種類は同じであっても異なってもよい。例えば、高密度ポリエチレンや中密度ポリエチレン等のエチレン系樹脂、プロピレン系樹脂、ポリ4-メチル-1-ペンテン、エチレン-環状オレフィン共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ナイロン-6, T等のポリアミド系樹脂；ポリエチレンテレフタレートやその共重合体、ポリブチレンテレフタレートやその共重合体、脂肪族ポリエステル等の熱可塑性ポリエステル系樹脂；ポリカーボネート、アタクティックポリスチレン、シンジオタクティックポリスチレン等を使用することができる。中でも、非極性のポリオレフィン系樹脂を用いることが好ましい。

さらにポリオレフィン系樹脂の中でも、耐薬品性およびコスト等の面からプロピレン系樹脂を用いることが好ましい。プロピレン系樹脂としては、プロピレンを単独重合させたアイソタクティック重合体ないしはシンジオタクティック重合体を例示することができる。また、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィンとプロピレンとを共重合体させた、様々な立体規則性を有するポリプロピレンを主成分とする共重合体を使用することもできる。共重合体は2元系でも3元系以上の多元系でもよく、またランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。プロピレン系樹脂には、プロピレン単独重合体よりも融点が高い樹脂を2～25重量%配合して使用することが好ましい。そのような融点が高い樹脂として、高密度ないしは低密度のポリエチレンを例示することができる。

多孔性樹脂フィルム(i)および樹脂フィルム(ii)に用いられる親水性熱可塑性樹脂の種類は、水に対して溶解または膨潤する特性を有し、常温以上の温

度で塑性を有するものであれば特に制限されない。多孔性樹脂フィルム (i) および樹脂フィルム (i i) に用いられる親水性熱可塑性樹脂は、互いに同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。

例えば、合成樹脂であるポリビニルアルコールやその共重合体ないしは架橋体、ポリビニルピロリドンやその共重合体等のポリビニル系樹脂；2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基等のヒドロキシアルキル基を含むアクリル酸、メタクリル酸、ないしはマレイン酸のエステルの重合体や共重合体ないしはそれらの架橋体、ポリアクリルアミドやその共重合体、アクリロニトリルの重合体や架橋重合体の加水分解物、アクリル酸やメタクリル酸の重合体やその共重合体ないしはそれらの架橋体等のポリアクリル系樹脂やその塩（例えばナトリウム塩やカリウム塩、リチウム塩、1～4級アンモニウム塩等）；ポリマレイン酸やマレイン酸共重合体ないしはそれらの架橋体等の樹脂やその塩（例えばナトリウム塩やカリウム塩、リチウム塩、1～4級アンモニウム塩等）、酢酸ビニルとメタクリル酸メチルの共重合体の加水分解物；水溶性ナイロン；ウレタン系樹脂、すなわち、水溶性ポリウレタン、高吸水性ポリウレタン、熱可塑性ポリウレタン；ポリエチレンオキシドやその共重合体、ポリプロピレンオキシドやその共重合体等のポリアルキレンオキシド系樹脂；ポリエーテルアミド、ポリエーテルエステルアミド；ポリビニルアミン、ポリアリルアミンやその共重合体等を使用することができる。また、「高分子加工」1984年9号第32～38頁等の文献に記されているものより選択することも可能である。なかでも、常温以上の温度で塑性を示し、フィルム成形が比較的容易な樹脂を用いることが好ましい。

さらに、水系溶媒ないしは水性インクの吸収をより良くするという観点から、常温30分間で溶解ないしは吸水倍率が5倍以上、より好ましくは8～50倍の親水性樹脂を選択することが好ましい。吸水倍率は、親水性樹脂を押し出し機を接続したTダイや熱プレス成形により約0.1mmの厚さに成形し、常温(25℃)の蒸留水に30分間浸漬して吸水させ、吸水後の重量を吸水前の重量で割って得られるものである。なお、アラビアゴム、トランガントゴム、コーンスターチ、

小麦デンプン、コラーゲン等の熱に非常に弱い天然樹脂は、プラスチックを溶融する温度で使用することが困難であるため、好適な親水性熱可塑性樹脂ではない。

親水性熱可塑性樹脂の中でも、常温以上の温度で塑性を有し、フィルム成形が比較的容易なポリアルキレンオキシド系樹脂を用いることが好ましい。本発明で 사용할ことができるポリアルキレンオキシド系樹脂として、アルキレンオキシドと二塩基酸、ないしはカルボキシル基を 3 個以上有する多塩基酸との反応生成物、ポリアルキレンオキシド化合物とジカルボン酸化合物やその低級アルキルエステル化合物ないしはカルボキシル基を 3 個以上有するカルボン酸やその低級アルキルエステル化合物との反応生成物を例とし、エステル結合を含むポリエステル系ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシド化合物とイソシアネート基を 2 個以上有する化合物との反応生成物を例とし、ウレタン結合を含むポリウレタン系ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレンオキシド化合物とジアルキルカーボネート等の炭酸ジエステル化合物との反応生成物を例とする炭酸エステル結合を含むポリアルキレンオキシド、アミド結合を含むポリアルキレンオキシド、尿素やチオ尿素結合を含むポリアルキレンオキシド、スルフィド結合ないしはスルホニル結合を含むポリアルキレンオキシド、リン酸エステル結合や亜リン酸エステル結合を含むポリアルキレンオキシド等を挙げることができる。

これらの内では、非親水性熱可塑性樹脂との混合分散性をよりよいレベルとするという観点からエステル結合を含むポリアルキレンオキシドが好ましい。

使用するアルキレンオキシドの種類は特に制限されない。例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシペンタン、1, 2-エポキシヘキサン、およびその他の炭素数 30 までの α -オレフィンオキシドを挙げることができる。これらのうちで、好ましくは、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサンである。これらのアルキレンオキシドは単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。2 種以上のアルキレンオキシドを用いる場合は、それらを 1 種ずつ反応させてもよいし、2 種以上を混合して反応させてもよい。

ポリアルキレンオキシド化合物の種類はとくに制限されるものではないが、上記のアルキレンオキシドの重合体ないしは共重合体であり、重量平均分子量が5,000～30,000であるものが好ましい。重量平均分子量が5,000以上のポリアルキレンオキシド化合物を用いれば、フィルム成形性をよりよいレベルにすることができる。また、重量平均分子量が30,000以下のポリアルキレンオキシド化合物を用いれば、樹脂の製造においてアルキレンオキシド付加反応の反応速度が比較的速くて生産性が良くなるという利点がある。

ポリアルキレンオキシド化合物は、アルキレンオキシドを付加重合させることによって得ることができる。例えば、活性水素を2個有する有機化合物に、上記のアルキレンオキシドを付加重合させて得られるポリアルキレンオキシド化合物を好ましく用いることができる。

活性水素を2個有する有機化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ポリテトラメチレングリコール、1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の脂環式ジオール、ブチルアミン、ラウリルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン等のアミン類が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの活性水素を2個有する有機化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、好ましくは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールより選ばれるものである。

好ましいポリアルキレンオキシド化合物は、活性水素を2個有する有機化合物に、エチレンオキシドを付加重合させ、ついで炭素数4以上のアルキレンオキシドを付加重合させ、さらにエチレンオキシドを付加重合させることにより得られる化合物である。このような方法により得られたポリアルキレンオキシド化合物をジカルボン酸化合物と反応させることにより、非親水性樹脂、なかでもポリオ

レフィン系樹脂との相溶性が比較的良好なポリアルキレンオキシド系樹脂を提供することが可能になる。したがって、当該ポリアルキレンオキシド系樹脂とポリオレフィン系樹脂を混合したフィルムは、印刷時のインクを吸収が良好となり、また吸収の均一性が向上する。

ポリアルキレンオキシド化合物と反応させるカルボン酸ないしはその低級アルキルエステル化合物は、カルボン酸基またはカルボン酸誘導基を分子内に2つ以上、好ましくは、2つ有する化合物であればその構造は特に制限されない。具体例として、炭素数6～36、好ましくは炭素数8～24の範囲の直鎖状、分岐状、脂環式、ないしは芳香属ジないしはトリカルボン酸、および、これらのジないしはトリカルボン酸の低級アルキルエステルが挙げられる。さらに具体的には、セバシン酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸、1,32-ドトリアコンタメチレンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体、4,4'-ビフェニレンジカルボン酸及びこれらの低級アルキルエステルが挙げられる。これらのうちで好ましいのは、炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸、および、炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸の低級アルキルエステルの少なくとも一方である。より詳細に説明すると、炭素数12～36の飽和直鎖脂肪族ジカルボン酸、炭素数12～36の不飽和直鎖脂肪族ジカルボン酸、およびそれらの低級アルキルエステルが好ましく用いられる。より好ましくは上記化合物において、炭素数12～26の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステル、特に好ましくは炭素数16～24の直鎖状ジカルボン酸およびその低級アルキルエステルである。上記炭素数12～36の直鎖状ジカルボン酸としては、具体的には、1,10-デカメチレンジカルボン酸、1,14-テトラデカメチレンジカルボン酸、1,18-オクタデカメチレンジカルボン酸、1,32-ドトリアコンタメチレンジカルボン酸等が挙げられる。上記その低級アルキルエステルとしては、これらジカルボン酸のメチルエステル、ジメチルエステル、エチルエステル、ジ

エチルエステル、プロピルエステル、ジプロピルエステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらのうちで、特に好ましくは、活性水素を2個有する有機化合物として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ブタンジオールより選ばれるものに、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドを主成分とし、プロピレンオキシド、1,2-エポキシブタン、1,2-エポキシヘキサンより選ばれるものを付加重合して得られた分子量が10,000~30,000の範囲にあるポリアルキレンオキシドを、炭素数12~36の範囲の脂肪族ジカルボン酸ないしはその低級アルキルエステルと共重合して、全体の分子量が20,000~400,000、さらに好ましくは80,000~200,000の範囲になるように調整したものである。

非親水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂を混合して多孔性樹脂フィルム(i)に使用する場合は、非親水性熱可塑性樹脂100重量部に対して親水性熱可塑性樹脂を5~100重量部混合するのが、水接触角を適正範囲としてインク乾燥性を高める点で好ましい。中でも、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対してポリアルキレンオキシド系樹脂を5~100重量部、特に好ましくは、10~60重量部混合することが特に好ましい。

親水性熱可塑性樹脂を非親水性熱可塑性樹脂と熔融混練する場合、必要に応じて分散改良剤を添加することが好ましい。分散改質剤は、分散の改良や分散安定性向上、ないしは、表面接触角の最大値と最小値の差を小さくして、水系液体吸収をより均一にするのに有効である。

分散改質剤としては、エポキシ基含有樹脂、酸変性樹脂、ヒドロキシ基含有樹脂、アミノ変性樹脂などの極性樹脂系分散改質剤や、ホスファイト化合物、ホスフォナイト化合物などのリン系分散改質剤が挙げられる。

極性樹脂系分散改質剤の具体例として、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニルーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーメタクリル酸メチルーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンーメタ

クリル酸エチル-グリシジルメタクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸エチル-グリシジルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレートグラフト変性ポリプロピレン、グリシジルメタクリレート-スチレングラフト変性ポリプロピレン、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化ポリイソプレン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体の（部分）エポキシ化物、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体の（部分）エポキシ化物、スチレン-イソプレンブロック共重合体の（部分）エポキシ化物、マレイン酸変性ポリプロピレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレートグラフト変性ポリプロピレン、3,3-ジメチルアミノエチル-メタクリレートグラフト変性ポリプロピレン等が挙げられる。

これらの内で好ましいのは、エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体、エチレンー酢酸ビニルーグリシジルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリレートグラフト変性ポリプロピレン、スチレンーブタジエーンスチレンブロック共重合体の部分エポキシ化物である。

リン系分散改質剤の具体例として、ビス（２，４－ジメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，３，６－トリメチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２－tert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（３－tert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（４－tert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４－ジーtert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジーtert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，４，６－トリtert‑ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジーtert‑ブチル－４－メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（２，６－ジーtert‑ブチル－４－エチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト、ジナフチルペンタエリスリトールジホスファイト、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト

ールジホスファイト、ビス(2-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(3-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ビフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、(フェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,2-エタンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,4-ブタンジオール)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4,4'-ビスフェニレンジホスフォナイト、(フェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジメチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(4-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)(2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,4,6-トリ-tert-ブチルフェニル)(2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール)ホスファイト、(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)(2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール)ホスファイト等が挙げられる。

これらの内で好ましいのは、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)へ

ンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tertブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tertブチルフェニル)-4, 4'-ビスフェニレンジホスフォナイトまたはそれらの混合物である。

インクの吸収をより良いレベルにするという観点から、極性樹脂系分散改質剤の使用量は、通常、非親水性の熱可塑性樹脂100重量部に対して0.1重量部以上、好ましくは、0.5~30重量部、より好ましくは、1~15重量部であり、リン系分散改質剤の使用量は、通常、非親水性の熱可塑性樹脂100重量部に対して0.01重量部以上、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは、0.2~3重量部である。

なお、本発明の多孔性樹脂フィルム(i)は、これら極性樹脂およびリン系化合物の分解(加水分解や熱分解等)により生じた化合物を含んでいてもよい。

多孔性樹脂フィルム(i)に使用する有機または無機微細粉末の種類は特に制限されない。無機微細粉末としては、重質炭酸カルシウム、軽質炭酸カルシウム、凝集軽質炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、珪藻土、酸化珪素等を例示することができる。

有機微細粉末としては、多孔性樹脂フィルム(i)を構成する熱可塑性樹脂とは異なるものであり、使用する熱可塑性樹脂よりも融点ないしはガラス転移温度が高くて非相溶性のものがボイド形成の点で好ましい。ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、メラミン樹脂、ポリエチレンサルファイト、ポリイミド、ポリエチルエーテルケトン、ポリフェニレンサルファイド、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル等の重合体、ないしは、これらを含む共重合体等を例示することができる。

微細粉末として、多孔性樹脂フィルム中に分散させる手法としては、重合時に微細粉末として製造し、他の成分と混合する方法や、他の成分との溶融混練前に

より微細粉末として分散させるなどの方法があるが、特に限定されない。

多孔性樹脂フィルム (i) や基材層の樹脂フィルム (i i) には、上記の微細粉末の中から 1 種を選択してこれを単独で使用してもよいし、2 種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。2 種以上を組み合わせて使用する場合には、有機微細粉末と無機微細粉末を混合して使用してもよい。

これらの無機または有機の微細粉末のなかでも重質炭酸カルシウム、クレー、珪藻土を使用すれば、安価で延伸時のボイド形成性がよいために好ましい。

多孔性樹脂フィルム (i) に使用する微細粉末の平均粒子径の範囲は、0.01 ~ 10 μm 、好ましくは、0.1 ~ 3 μm の範囲内である。この範囲内の平均粒子径であれば、延伸によって適度な大きさを有する空孔を十分に形成することができ、かつフィルムにしわが発生するのを効果的に防止することができる。特に多孔性樹脂フィルム (i) では、表面に微細な亀裂を形成させてインク乾燥性を向上し、印刷時の汚れを有効に防ぐことができる。また、多孔性樹脂フィルム (i) の表面突起物の原因になる粗大粒子（例えば粒径 44 μm 以上）の含有量を 10 ppm 以下にしておくことが好ましい。

これらの微細粉末を熱可塑性樹脂中に配合混練する際に、必要に応じて分散剤、酸化防止剤、相溶化剤、難燃剤、紫外線安定剤、着色顔料等を添加することができる。特に多孔性樹脂フィルム (i) および基材層を構成する樹脂フィルム (i i) には、無機または有機の着色顔料を使用して所望の色に着色することも可能である。また、本発明の多孔性樹脂フィルム (i) を耐久資材として使用する場合には、酸化防止剤や紫外線安定剤等を添加しておくのが好ましい。さらに、有機微細粉末を使用する場合は、相溶化剤の種類や添加量が有機微細粉末の粒子形態を決定することから重要である。好ましい相溶化剤として、極性基含有ポリオレフィンが挙げられる。また、相溶化剤の添加量は、通常、有機微細粉末 100 重量部に対して 0.5 ~ 10 重量部の範囲である。

多孔性樹脂フィルム (i) は、親水性熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂を 30 ~ 90 重量%、好ましくは 35 ~ 60 重量%、および無機または有機の微細粉末

を70～10重量%、好ましくは65～40重量%含有する。無機または有機微細粉末の含有量が70重量%を超えると、表面層がもろくなったり、機械的衝撃により微細粉末の脱落が起こりやすくなる傾向があり、10重量%未満では、インクの乾燥性が悪くなる傾向がある。また、多孔性樹脂フィルム(i)が延伸されたものである場合には、上記範囲にて、インクの吸収乾燥性と多孔性樹脂フィルム(i)の機械的強度が良好となる。

本発明の多孔性樹脂フィルム(i)の水に対する表面接触角は、110°以下、好ましくは20～100°、より好ましくは20～80°の範囲であり、また、インクジェット記録には、特に45～80°の範囲が好ましい。

表面接触角が110°を超える範囲では、水性インクや水性媒体を用いる糊等の液体浸透が十分でないケースがある。また、水性インク液滴のフィルム紙面に平行な方向への広がり、フィルムの厚さ方向への浸透のバランスをはかるといふ観点から、接触角が低過ぎない方がよいケースがある。表面接触角が110°以下であれば、インクジェット記録における印字性の向上に実質的な効果がある。

なお、本明細書に記載される「表面の水に対する接触角」は、市販の接触角計を用い、純水をフィルム表面に滴下して1分後に同接触角計を用いて測定されるものである。1試料に対して測定を10回行い、1回の測定毎に純水で表面が濡れていない未測定フィルムに交換して測定される接触角の平均値を水接触角とする。接触角測定に使用可能な市販の接触角計の例として協和界面化学(株)製、型式CA-Dが挙げらる。

また、本明細書に記載される「水に対する接触角の最大値と最小値との差」は、10回の接触角測定における最大値と最小値の差である。最大値と最小値との差が小さいほどインクや水性媒体を使用する液体の吸収がより均一となる傾向にあり、印字媒体としてより良い印字品質を与える。最大値と最小値との差は好ましくは30°以内、より好ましくは20°以内、さらに好ましくは、10°以内である。

本発明の多孔性樹脂フィルム(i)の厚さには特に制限はなく、必要とされる

吸収性に応じて適宜選択される。一例として $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $20 \sim 350 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $25 \sim 200 \mu\text{m}$ である。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) は、微細な空孔を有する多孔性構造を有しており、多孔性樹脂フィルム (i) の空孔率は好ましくは 10% 以上、より好ましくは $20 \sim 80\%$ 、さらに好ましくは $20 \sim 75\%$ であり、特に好ましくは $30 \sim 65\%$ である。インクの吸収乾燥性をよりよいレベルとするためには、多孔性樹脂フィルム (i) の空孔率を 10% 以上にする。多孔性樹脂フィルム (i) の空孔率が 80% 以下であれば、フィルムの材料強度が比較的良好である。なお、本明細書における「空孔率」は、次式で示される値、ないしは、電子顕微鏡写真観測した領域の空孔の面積率を画像解析装置（ニレコ（株）製：型式ルーゼックスIID）を用いて求めたものである。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 (\rho_0 - \rho) / \rho_0$$

上式において、 ρ_0 は樹脂フィルムの真密度であり、 ρ は樹脂フィルムの密度である。樹脂フィルムを延伸により製造している場合は、 ρ_0 は延伸前の樹脂フィルムの密度、 ρ は延伸後の樹脂フィルムの密度に等しい。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) は、当業者に公知の種々の方法を組み合わせることによって製造することができる。いかなる方法により製造された多孔性樹脂フィルムや記録媒体であっても、請求の範囲第1項に記載される条件を満たすものである限り本発明の範囲内に包含される。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) の製造工程の中には、空孔率を 10% 以上にするために必要な工程を含んでいることが好ましい。例えば、延伸による空孔発生を利用した延伸フィルム法や、発泡剤を使用する発泡法、空孔含有粒子を使用する方法などが挙げられるが、好ましいのは延伸フィルム法である。

延伸を行うときには、必ずしも本発明の多孔性樹脂フィルム (i) だけを延伸しなくてもよい。例えば、積層体を製造する場合には、多孔性樹脂フィルム (i) と基材層を別々に延伸した後に積層してもよいし、多孔性樹脂フィルム (i) と基材層を積層してから同時に延伸してもよい。また、多孔性樹脂フィルム (i)

と基材層は、一連の同一製造工程の中で積層あるいは延伸することができる。

積層体として好ましい製造方法は、多孔性樹脂フィルム (i) と基材層である樹脂フィルム (i i) を積層した後にまとめて延伸する工程を含むものである。別個に延伸して積層する場合に比べると簡便でありコストも安くなる。また、多孔性樹脂フィルム (i) と樹脂フィルム (i i) に形成される空孔の制御もより容易になる。特に多孔性樹脂フィルム (i) には延伸により樹脂フィルム (i i) よりも多くの空孔が形成されるように制御し、多孔性樹脂フィルム (i) がインク乾燥性を改善する層として有効に機能させることができる。

延伸には、公知の種々の方法を使用することができる。延伸の温度は、非結晶樹脂の場合は使用する熱可塑性樹脂のガラス転移点温度以上、結晶性樹脂の場合には非結晶部分のガラス転移点温度以上から結晶部の融点以下の熱可塑性樹脂に好適な公知の温度範囲内に設定することができる。具体的には、使用する熱可塑性樹脂の融点より 2 ～ 6 0℃低い温度が好ましい。

延伸の手段としては、ロール群の周速差を利用した縦延伸、テンターオープンを使用した横延伸、圧延、テンターオープンとリニアモーターの組み合わせによる同時二軸延伸などを挙げることができる。

延伸倍率は特に限定されず、本発明の熱可塑性樹脂延伸フィルムの使用目的と用いる熱可塑性樹脂の特性等を考慮して適宜決定する。例えば、熱可塑性樹脂としてプロピレン単独重合体ないしはその共重合体を使用するときには、一方向に延伸する場合は約 1.2 ～ 12 倍、好ましくは 2 ～ 10 倍であり、二軸延伸の場合は面積倍率で 1.5 ～ 60 倍、好ましくは 10 ～ 50 倍である。その他の熱可塑性樹脂を使用するときには、一方向に延伸する場合は 1.2 ～ 10 倍、好ましくは 2 ～ 7 倍であり、二軸延伸の場合には面積倍率で 1.5 ～ 20 倍、好ましくは 4 ～ 12 倍である。延伸速度は 0.1 ～ 350 m/分であるのが好ましい。延伸後には、さらに必要に応じて高温での熱処理を施すことができる。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) は、そのまま使用に供してもよいし、さらに別の基材層の少なくとも片面に積層して使用してもよい。基材層の材質として

は、例えばポリエステルフィルム、ポリアミドフィルム、ポリオレフィンフィルム等の透明または不透明なフィルム、プラスチックボード、パルプ紙、不織布、布、木板、金属板等が挙げられる。積層体を構成する基材層の厚さには特に制限はなく、例えば $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ にすることができる。また、本発明の積層体の厚さにも特に制限はなく、用途に応じて適宜選択される。一例として、 $15 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $25 \sim 350 \mu\text{m}$ である。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) には、特に後述する実施例に記載されるような適切な機能層を形成することによって記録媒体にすることが好ましい。例えば、熱可塑性フィルムからなる基材層の上に本発明の多孔性樹脂フィルム (i) を表面層として形成することによって記録媒体を調製することができる。本発明の多孔性樹脂フィルム (i) を表面層として有する記録媒体は、特にインクジェット記録用の記録媒体として有用である。基材層の種類は特に制限されるものではないが、例えば、ポリプロピレン系樹脂と無機微細粉末を含有するフィルムを例示することができる。このように、本発明の多孔性樹脂フィルム (i) と他のフィルムとを積層することによって形成される記録媒体は、例えば全体の厚さを $60 \mu\text{m} \sim 1 \text{mm}$ 程度にすることができる。

積層体における基材層としては、樹脂フィルム (ii) を用いることが好ましい。樹脂フィルム (ii) に使用される樹脂や無機ないしは有機の微細粉末は、上記の非親水性の熱可塑性樹脂の中から1種を選択して使用してもよいし、2種以上を選択して組み合わせて使用してもよい。また、非親水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂を混合して使用してもよく、多孔性樹脂フィルム (i) に使用するものと同じものであってもよい。非親水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂を混合して樹脂フィルム (ii) に使用する場合は、非親水性熱可塑性樹脂100重量部に対して親水性熱可塑性樹脂を10～100重量部混合することが好ましい。

樹脂フィルム (ii) は、熱可塑性樹脂を40～100重量%、好ましくは4

0～85重量%、および無機または有機微細粉末を60～0重量%、好ましくは60～15重量%含有する。無機または有機微細粉末の含有量が60重量%を超えると、厚さが均一な熱可塑性樹脂延伸フィルムを製造することが困難になる。また、無機または有機微細粉末の含有量が15重量%未満では、延伸によって十分な空孔が形成されず、コストが高くなる。樹脂フィルム(ii)の平均粒子径は、好ましくは0.1～10 μ m、より好ましくは0.6～3 μ mの範囲内である。

多孔性樹脂フィルム(i)やこれを使用する積層体の表面には、必要に応じて表面酸化処理を施すことができる。表面酸化処理により表面の親水性や吸収性の向上、ないしは、インク定着剤やインク受理層の塗工性の向上や基材との密着向上が図れるケースがある。表面酸化処理の具体例としては、コロナ放電処理、フレイム処理、プラズマ処理、グロー放電処理、オゾン処理を挙げることができる。好ましくはコロナ処理、フレイム処理であり、より好ましくはコロナ処理である。

処理量はコロナ処理の場合、600～12,000 J/m² (10～200 W・分/m²)、好ましくは1200～9000 J/m² (20～180 W・分/m²) である。コロナ放電処理の効果を十分に得るには、600 J/m² (10 W・分/m²) 以上であり、12,000 J/m² (200 W・分/m²) 超では処理の効果が頭打ちとなるので12,000 J/m² (200 W・分/m²) 以下で十分である。フレイム処理の場合、8,000～200,000 J/m²、好ましくは20,000～100,000 J/m² が用いられる。フレイム処理の効果を明確に得るには、8,000 J/m² 以上であり、200,000 J/m² 超では処理の効果が頭打ちとなるので200,000 J/m² 以下で十分である。

また、最外層には染料および顔料色剤を定着する色剤定着層を形成することができる。色剤定着層はインクのドット形状を真円化にし、より鮮明な画像を得ると共に、水または湿気による色剤流れを防止する機能を有する。従って、本発明の多層樹脂延伸フィルムをインクジェット記録媒体として使用する場合に色剤定着層は特に有用である。

色剤定着層は塗工または貼合により形成することができる。色剤定着性を向上させるためにはカチオン性を有する親水性樹脂および微細粉末を用いるのが好ましい。例えばカチオン性共重合体として、ポリマーの主鎖または側鎖にアミノ基、もしくはその変性物、第4級アンモニウム塩基等のカチオン基を含有するものを用いることができる。

本発明の多孔性樹脂フィルム (i) には、使用目的に応じてインクジェット印刷以外の印刷を行うこともできる。印刷の種類や方法は特に制限されない。例えば、公知のビヒクルに顔料を分散したインクを用いたグラビア印刷、水性フレキソ、シルクスクリーン等の印刷等の公知の印刷手段を用いて印刷することができる。また、金属蒸着や、グロス印刷、マット印刷等により印刷することもできる。印刷する絵柄は、動物、景色、格子、水玉等の天然物柄や抽象柄等から適宜選択することができる。

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の精神から逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に制限されるものではない。

(実施例1)

メルトフローレート (MFR、温度230℃、荷重2.16kg) が1g/10分のポリプロピレン38重量%と、アルキレンオキシド系樹脂 (エチレンオキシド約90%とブチレンオキシド約10%との共重合体で重量平均分子量約20,000のものとオクタデカメチレンジカルボン酸とのエステルで、全体の重量平均分子量は約114,000、30分間の吸水倍率は14g/g、略号: PEP O1) 12重量%との混合物に、炭酸カルシウム粉末 (平均粒子径1μm、略号: 炭酸カルシウム1) 50重量%を配合して二軸混練機にて熔融混練し、ストランド状に押し出してカッティングし、ペレットとした。熔融混練に際し、ポリプロピレン、ポリアルキレンオキシド系樹脂、および、炭酸カルシウム粉末の合計重量100重量部に対して、酸化防止剤として4-メチル-2,6-ジ-tert

tブチルフェノール0.1重量部、イルガノックス1010（チバガイギー社製、商品名）0.05重量部を添加した。

このペレットを230℃に設定したプレス成形機で熔融し、50kgf/cm²で圧縮した。30℃に冷却し、縦120mm、横120mm、厚さ約1mmのシートを得た。このシートの密度は1.4g/cm³であった。

このシートを小型の二軸延伸機（岩本製作所製）で158℃（温度a1）に加熱した後、一方向に6倍延伸し、冷風により90℃（温度b1）まで冷却して、厚さ310μm、密度0.95g/cm³の多孔性樹脂フィルムを得た。空孔率は32%であった。

（実施例2～12、比較例1～3）

配合成分を表1記載の通りに変更した点を除き、実施例1と同様の操作により多孔性樹脂フィルムを作製した（実施例2～12、比較例1～3）。

実施例6～8に使用した分散改良剤は、それぞれ、エチレンーメタクリル酸グリシジル共重合体（メタクリル酸グリシジルの共重合量は約12%、住友化学（株）製、商品名ボンドファーストー2E、略号：EX1）、エポキシ化スチレンーブタジエンブロック共重合体（ダイセル化学工業（株）製、商品名エポブレンドA1005、エポキシ当量：約2,000、略号：EX3）、ビス（2,6-ジ-tertブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト（旭電化（株）製、商品名PEP-36、略号：P-1）である。表1中の分散改良剤の添加量は、非親水性の熱可塑性樹脂100重量部に対する添加量（重量部）である。

実施例9では、延伸倍率を縦横二方向同時に6倍とした。

実施例10と比較例3では、多孔性樹脂フィルムの表面に、コロナ放電処理装置（AHLBRANDT SYSTEM GMBH社製、商品名ラベルコンパクト放電処理システム）を使用して、印加エネルギー密度80W・分/m²にてコロナ放電処理を行った。

実施例11に使用したポリアルキレンオキシド系樹脂（略号：PEPO2）は、

エチレンオキシド約85%とブチレンオキシド約15%との共重合体で重量平均分子量約20,000のものとテトラデカメチレンジカルボン酸とのエステルで、全体の分子量は約120,000であり、30分間の吸水倍率は約13 g/gである。

実施例12で使用したポリアルキレンオキシド系樹脂(略号:PEPO3)は、エチレンオキシド約90%とプロピレンオキシド約10%との共重合体とフタル酸とのエステルで、全体の分子量は約130,000であり、30分で水に溶解した。

(実施例13)

(工程1)

メルトフローレート(MFR)が1 g/10分のポリプロピレン75重量%と高密度ポリエチレン5重量%との混合物に、平均粒子径1.5 μ mの炭酸カルシウム20重量%を配合した組成物[イ]を得た。この組成物の溶融混練に際し、樹脂成分と炭酸カルシウム粉末の合計重量を100重量部に対して、酸化防止剤として4-メチル-2,6-ジ-tert-ブチルフェノール0.1重量部、イルガノックス1010(チバガイギー社製、商品名)0.05重量部を加えた。この組成物[イ]をTダイを接続した押出機(温度設定250℃)にてシート状に押出し、冷却装置により冷却して無延伸シートを得た。

次いで、この無延伸シートを140℃の温度に加熱した後、縦方向に4.5倍延伸して、延伸シートを得た。

(工程2)

MFRが5 g/10分のポリプロピレン40重量%と実施例1にて使用したものと同様のポリアルキレンオキシド系樹脂10重量%、及び、平均粒子径1.3 μ mの炭酸カルシウム(略号:炭酸カルシウム2)50重量%を混合し、二軸混練機を使用して設定温度230℃(温度a)にて混練し、ストランド状に押し出してカッティングしペレット状の組成物[ロ]を調製した。この組成物を、230℃に設定したTダイを接続した押し出し機よりシート状に押し出して、工程1

で調製した4.5倍延伸シートの両面に積層し、55℃（温度b）にまで冷却した後、再び154℃（温度c）に加熱してテンターで横方向に8倍延伸した。その後、155℃（温度d）でアニーリング処理し、約55℃（温度e）にまで冷却し、耳部をスリットして3層構造（[ロ] / [イ] / [ロ]：肉厚58μm / 44μm / 21μm）を有する全厚123μmの積層体を得た。

（実施例14）

実施例13で得られた積層体の表面にコロナ放電処理を行った。コロナ放電処理の条件は、印加エネルギー密度を90W・分/m²とした以外は実施例10と同じにした。

（実施例15）

（工程1）

組成物[イ]の成分を、ポリプロピレン70重量%、高密度ポリエチレン5重量%、実施例1と同様のポリアルキレンオキシド系樹脂5重量%、および、平均粒子径1.5μmの炭酸カルシウムを20重量%としたほかは、実施例13と同様の操作により延伸シートを得た。

（工程2）

実施例13と同様の操作により、3層構造（[ロ] / [イ] / [ロ]：肉厚58μm / 44μm / 21μm）を有する全厚123μmの積層体を得た。

次いで、積層体の表面にコロナ放電処理を行った。コロナ放電処理の条件は、印加エネルギー密度を60W・分/m²とした以外は実施例10と同じにした。

（試験例）

製造した多層樹脂フィルム（実施例1～12、比較例1～3）、および多層樹脂フィルムを用いた積層体（実施例13～15）のそれぞれについて、以下の試験を行った。

1) 多孔性樹脂フィルム表面の水接触角、その最大値と最小値の差

純水を多孔性樹脂フィルムの表面に滴下して、1分後に接触角計（協和界面化学（株）製：型式CA-D）を用いて測定した。この測定を10回行い（1回の

測定毎に純水で表面が濡れていない未測定フィルムに交換)、10回測定した接触角の平均値と、最大値と最小値との差を求めた。

2) 多孔性樹脂フィルムの空孔率

次式により空孔率を算出した。

$$\text{空孔率 (\%)} = 100 (\rho_0 - \rho) / \rho_0$$

(ρ_0 : 延伸前の樹脂フィルムの密度、 ρ : 延伸後の樹脂フィルムの密度)

ないしは、多孔性樹脂フィルムをエポキシ樹脂で包埋して固化させた後、ミクロトームを用いて延伸方向に対して平行かつ面方向に垂直な切断面を作製した。ミクロトームで切断した方向は、延伸方向に平行な方向とした。この切断面をメタライジングした後、多孔性樹脂フィルムを走査型電子顕微鏡で2000倍に拡大して観察した。観測した領域の空孔をトレーシングフィルムにトレースし塗りつぶした図を画像解析装置(ニレコ(株)製:型式ルーゼックスIID)で画像処理を行い、空孔の面積率を求めて空孔率とした。

3) インク乾燥性

評価用カラーチャート(2cm×2cmの単色50%印刷および単色100%印刷、2cm×2cmの重色200%印刷)を作製し、顔料インク(イエロー、マゼンタ、シアン、クロ)を用いてインクジェットプリンター(グラフテック(株):型式JP2115)により多孔性フィルムに印刷した。その後、定期的に濾紙を印刷部分に圧着し、インクが濾紙へ逆戻りするか否かを観測した。インクが濾紙へ逆戻りしなくなった時間を記録して、以下の基準によりインク乾燥性を評価した。

- 0 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、印刷直後。
- 1 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、1分以内。
- 2 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、1分超、2分以内。
- 3 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、2分超、3分以内。
- 4 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、3分超、4分以内。
- 5 : インクが濾紙へ逆戻りしなくなる時間が、4分超、5分以内。

6 : 5 分超でもインクが濾紙へ逆戻りして乾燥せず。

4) 濃度ムラの評価

また、インクを吸収した後の濃度ムラについて、目視観察し、以下の基準で評価した。

- 1 : 濃度ムラが全くない。
- 2 : 濃度ムラが少ない。
- 3 : 濃度ムラがある。
- 4 : 濃度ムラがあり、目立つ。

上記の評価結果を表 1 および表 2 にまとめて示す。

表 1

	単位	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
<非親水性熱可塑性樹脂> ポリプロピレン配合量	重量%/重量部	38/100	50/100	76/100	41/100	34/100	32/100	32/100
<親水性樹脂> 種類 (略号) 配合量	— 重量%/重量部	PEP01 12/32	— —	PEP01 24/32	PEP01 9/22	PEP01 16/43	PEP01 18/56	PEP01 8/56
<微細粉末> 炭酸カルシウム 1 の配合量	重量	50	50	—	50	50	50	60
<分散改質剤> 種類 (略号) 配合量	— 重量部	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
温度 a 1	°C	158	158	—	158	158	158	158
温度 b 1	°C	90	90	—	90	90	90	90
延伸倍率	倍	6	6	—	6	6	6	6
表面酸化処理の種類	—	—	—	—	—	—	—	—
表面酸化処理の量	W・分/m ²	—	—	—	—	—	—	—
表面の水接触角平均値	°	80	114	41	83	67	65	80
水接触角の最大値と最小値の差	°	8	2	12	7	8	9	7
空孔率	%	32	32	0	30	31	33	55
インク乾燥性 (単色 50%)	—	0	6	6	0	0	0	0
インク乾燥性 (単色 100%)	—	0	6	6	0	0	0	0
インク乾燥性 (単色 200%)	—	0	6	6	1	0	1	2
濃度ムラ	—	1	4	4	2	1	2	2
フィルムの厚さ	μm	310	257	1007	382	298	265	482

表 1 の続き

	単位	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 3	実施例 11	実施例 12
配合成分									
<非親水生熱可塑性樹脂> ポリプロピレン配合量	重量%/重量部	38/100	38/100	38/100	38/100	38/100	50	38/100	30/100
<親水性樹脂> 種類 (略号) 配合量	— 重量%/重量部	PEP01 12/32	PEP01 12/32	PEP01 12/32	PEP01 12/32	PEP01 12/32	— —	PEP02 12/32	PEP03 20/67
<微細粉末> 炭酸カルシウム 1 の配合量	重量	50	50	50	50	50	50	50	50
<分散改質剤> 種類 (略号) 配合量	— 重量部	EX1 3	EX2 3	P-1 0.5	—	—	—	—	—
温度 a 1	°C	158	158	158	160	158	158	158	156
温度 b 1	°C	90	90	90	90	90	90	90	90
延伸倍率	倍	6	6	6	縦 6、横 6	6	6	6	6
表面酸化処理の種類	—	—	—	—	—	追加処理	追加処理	—	—
表面酸化処理の量	W・分/m ²	—	—	—	—	80	80	—	—
表面の水接触角平均値	°	80	80	80	95	48	76	76	78
水接触角の最大値と最小値の差	°	5	5	4	6	6	2	7	11
空孔率	%	32	32	32	75	32	32	35	30
インク乾燥性 (単色 50%)	—	0	0	0	0	0	6	0	0
インク乾燥性 (単色 100%)	—	0	0	0	1	0	6	0	0
インク乾燥性 (単色 200%)	—	0	0	0	3	0	6	0	2
濃度ムラ	—	1	1	1	2	1	4	1	2
フィルムの厚さ	μm	300	300	310	188	310	257	344	310
評価結果									

表 2

		単位	実施例 13	実施例 14	実施例 15
表面層の配合成分	<非親水性熱可塑性樹脂> ポリプロピレン配合量	重量%/重量部	40/100	40/100	40/100
	<親水性樹脂> 種類 配合量	— 重量%/重量部	PEP01 10/25	PEP01 10/25	PEP01 10/25
	<微細粉末> 炭酸カルシウム 2 の配合量	重量	50	50	50
成形条件	温度 a	°C	250	250	250
	温度 b	°C	50	50	50
	温度 c	°C	154	154	154
	温度 d	°C	155	155	155
	温度 e	°C	55	55	55
フィルムの評価結果	表面酸化処理の種類	—	—	コナ処理	コナ処理
	表面酸化処理の量	W・分/m ²	—	90	60
	表面の水接触角平均値	°	96	60	61
	水接触角の最大値と最小値の差	°	11	8	8
	表面層多孔性樹脂フィルム (i) の内部空孔率	%	58	58	58
	インク乾燥性 (単色 50%)	—	0	0	0
	インク乾燥性 (単色 100%)	—	0	0	0
	インク乾燥性 (単色 200%)	—	0	0	0
	濃度ムラ	—	1	1	1
	積層体の厚さ	μm	123	123	123
結果	表面層多孔性樹脂フィルム (i) の厚さ	μm	58	58	58
	基材層 (ii) の厚さ	μm	44	44	44

表 1 から明らかなように、本発明の多孔性樹脂フィルム (実施例 1 ~ 12) は、インク吐出量が多い場合であってもインクの吸収乾燥性が良好であり、濃度ムラも小さい。これに対して、親水性樹脂を含有していない樹脂フィルム (比較例 1) や微細粉末を使用していない多層樹脂延伸フィルム (比較例 2) は、いずれもインク乾燥性が劣り、濃度ムラも大きい。

また、表面酸化処理を施した場合にも、本発明の多孔性樹脂フィルム (実施例 10) は、親水性樹脂を含まないもの (比較例 3) に比べインクの吸収乾燥性がよく、濃度ムラが小さい。

さらには、本発明の多孔性樹脂フィルムを積層体とした場合にも、本発明の積層体（実施例 13～15）はインクの吸収乾燥性がよく、濃度ムラが小さい。

産業上の利用可能性

本発明の多孔性樹脂フィルムは、インクの吐出量が多い場合でもインクの吸収乾燥性が極めて良好であり、安価に製造することができる。また、該多孔性樹脂フィルムや、該多孔性樹脂フィルムを基材層表面に積層した本発明の積層体を用いれば、精細な画像を形成する記録媒体を提供することができる。したがって本発明は、インクジェット記録媒体をはじめとする広範な印刷用途や吸収基材用途に好適に供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 親水性熱可塑性樹脂を含む熱可塑性樹脂30～90重量%および無機または有機微細粉末70～10重量%を含有する多孔性樹脂フィルム。
2. 空孔率が10%以上であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。
3. 表面の水に対する接触角が110°以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。
4. 水に対する接触角の最大値と最小値との差が30°以内であることを特徴とする請求の範囲第3項に記載の多孔性樹脂フィルム。
5. 熱可塑性樹脂が非親水性熱可塑性樹脂100重量部に対して親水性熱可塑性樹脂5～100重量部を含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。
6. 熱可塑性樹脂がポリオレフィン系樹脂であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。
7. 親水性樹脂が、アルキレンオキシド系重合体であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。
8. アルキレンオキシド系重合体が、ポリアルキレンオキシド化合物およびジカルボン酸化合物との反応生成物であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の多孔性樹脂フィルム。
9. アルキレンオキシド系重合体が、活性水素を2個有する有機化合物に、エチレンオキシドを付加重合させ、ついで炭素数4以上のアルキレンオキシドを付加重合させ、さらにエチレンオキシドを付加重合させることにより得られる化合物であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の多孔性樹脂フィルム。
10. アルキレンオキシド系重合体を構成するポリアルキレンオキシド部分の重量平均分子量が、5,000～30,000であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の多孔性樹脂フィルム。
11. アルキレンオキシド系重合体の重量平均分子量が、20,000～40

0, 000であることを特徴とする請求の範囲第7項に記載の多孔性樹脂フィルム。

12. 無機または有機微細粉末の平均粒子径が0.1～10 μ mの範囲内にあることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。

13. 親水性樹脂と非親水性樹脂との分散を良好にする分散改質剤が、非親水性樹脂100重量部に対して0.01重量部以上含むことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。

14. 分散改質剤が、極性樹脂ないしはリン系化合物であることを特徴とする請求の範囲第1項3に記載の多孔性樹脂フィルム。

15. 極性樹脂を非親水性樹脂100重量部に対して0.1重量部以上含むことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の多孔性樹脂フィルム。

16. 極性樹脂が、エポキシ基含有オレフィン共重合体ないしはエポキシ基含有ジエン系重合体より選ばれるものであることを特徴とする請求の範囲第15項に記載の多孔性樹脂フィルム。

17. リン系化合物を非親水性樹脂100重量部に対して0.01重量部以上含むことを特徴とする請求の範囲第14項に記載の多孔性樹脂フィルム。

18. リン系化合物が、ホスファイトないしはホスフォナイト化合物より選ばれるものであることを特徴とする請求の範囲第17項に記載の多孔性樹脂フィルム。

19. 延伸されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。

20. 表面酸化処理を施されたものであることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルム。

21. 基材層の少なくとも片面上に、請求の範囲第1項に記載の多孔性樹脂フィルムを有することを特徴とする積層体。

22. 基材層が熱可塑性樹脂40～100重量%および無機または有機微細粉末60～0重量%を含有する樹脂フィルムであることを特徴とする請求の範囲第

2 1 項に記載の積層体。

2 3 . 樹脂フィルムが延伸されたものであることを特徴とする請求の範囲第 2 2 項に記載の積層体。

2 4 . 樹脂フィルムの無機または有機微細粉末の平均粒子径が 0 . 1 ~ 1 0 μ m の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 2 2 項に記載の積層体。

2 5 . 樹脂フィルムの熱可塑性樹脂が、非親水性熱可塑性樹脂、親水性熱可塑性樹脂、または非親水性熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂との混合物であることを特徴とする請求の範囲第 2 2 項に記載の積層体。

2 6 . 樹脂フィルム層の熱可塑性樹脂が、オレフィン系熱可塑性樹脂、親水性熱可塑性樹脂、またはオレフィン系熱可塑性樹脂と親水性熱可塑性樹脂との混合物であることを特徴とする請求の範囲第 2 2 項に記載の積層体。

2 7 . 請求の範囲第 1 項に記載の多孔性樹脂フィルムを使用した記録媒体。

2 8 . 請求の範囲第 2 1 項に記載の積層体を使用した記録媒体。

2 9 . 請求の範囲第 1 項に記載の多孔性樹脂フィルムを使用したインクジェット記録媒体。

3 0 . 請求の範囲第 2 1 項に記載の積層体を使用したインクジェット記録媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08J9/00, C08J5/18, C08L23/00, C08K5/49,
B32B5/18, C08J7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08J9/00-9/42, C08J5/18, C08L23/00-23/36,
C08K5/49-5/5399, B32B5/18-5/20, C08J7/12-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 53-81578, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 19 July, 1978 (19.07.78), Claims; page 2, lower left column, line 11; page 2, lower right column, lines 9-17; page 3, upper left column, lines 9-11; page 3, upper right column, lines 17- 20 (Family: none)	1-7, 12, 19, 21
X	JP, 10-264510, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claim 6; column 5, line 43 to column 6, line 7; column 8, lines 6-18 (Family: none)	1, 21-22, 25-30
Y	JP, 10-204196, A (Oji Yuka Synthetic Paper Co., Ltd.), 04 August, 1998 (04.08.98), column 8, line 18 (Family: none)	20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance"E" earlier document but published on or after the international filing
date"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December, 1999 (15.12.99)

Date of mailing of the international search report
28 December, 1999 (28.12.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05547

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 855420, A2 (OJI-YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD), 29 July, 1998 (29.07.98), Claims & JP, 10-212367, A & JP, 10-204196, A	1-30

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/00, C08J5/18, C08L23/00, C08K5/49,
B32B5/18, C08J7/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl⁷ C08J9/00-9/42, C08J5/18, C08L23/00-23/36,
C08K5/49-5/5399, B32B5/18-5/20, C08J7/12-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN))

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 53-81578, A (旭化成工業株式会社) 19. 7月. 1978 (19. 07. 78), 特許請求の範囲, 第2頁左下欄第 11行, 第2頁右下欄第9-17行, 第3頁左上欄第9-11行, 第3頁右上欄第17-20行, (ファミリーなし)	1-7, 12, 19, 21
X	JP, 10-264510, A (大日本印刷株式会社) 6. 10 月. 1998 (06. 10. 98), 請求項6, 第5欄第43行- 第6欄第7行, 第8欄第6-18行 (ファミリーなし)	1, 21-22, 25-30

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
15. 12. 99国際調査報告の発送日
28.12.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
天野 宏樹

4 J 9738

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P, 10-204196, A (王子油化合成紙株式会社) 4. 8 月. 1998 (04. 08. 98), 第8欄第18行 (ファミリー なし)	20
A	E P, 855420, A2 (OJI-YUKA SYNTHETIC PAPER CO., LTD) 29. 7月. 1998 (29. 07. 98), クレーム & J P, 10-212367, A, 特許請求の範囲 & J P, 10-204 196, A, 特許請求の範囲	1-30